

普通高等教育“九五”国家级重点教材

大气化学基础

秦瑜 赵春生 编著

气象出版社

大气化学基础

秦瑜 赵春生 编著



气象出版社

内 容 简 介

本书是全国普通高等教育“九五”国家级重点教材。全书共分八章,即地球大气的组成和演化,化学动力学和光化学基础,平流层的光化学,对流层的光化学,大气气溶胶,云和降水化学,对流大气中化学成分的循环、输送和清除过程,大气化学与全球变化。本书是针对有大气科学背景的本科学学生编写的教材,认为读者已具有大气物理学基础知识。由于本书的读者对象大多未曾学习过大学化学课程,在本书的第二章和其他相应章节编入了化学基础知识。

本书是为高等院校大气科学系硕士生编写的专业课教材,也可供相关专业的本科生、硕士生和博士生以及从事大气科学和大气环境工作的人员学习和参考。

图书在版编目(CIP)数据

大气化学基础/秦瑜,赵春生编著. —北京:气象出版社, 2003. 8

ISBN 7-5029-3626-2

I. 大… II. ①秦…②赵… III. 大气化学-高等学校-教材 IV. P402

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第071485号

Daqi Huaxue Jichu

大气化学基础

秦瑜 赵春生 编著

责任编辑:林雨晨 终 审:周诗健

封面设计:阳光图文 责任技编:王丽梅 责任校对:王丽梅

出版发行:气象出版社

出版社地址:北京市海淀区中关村南大街46号

出版社电话:(010)68407112

<http://cmp.cma.gov.cn/>

邮政编码:100081

传真号码:(010)62176428

电子邮箱:qxcbs@263.net

经 销:新华书店总店北京发行所

印 刷:北京昌平环球印刷厂

开 本:787mm×960mm 1/16

印 张:13.25

字 数:266千字

定 价:20.00元

版 次:2003年8月第1版

印 次:2003年8月第1次印刷

印 数:0001~5000

版权所有 侵权必究

前言

大气化学在近30年来发展迅速,已成为大气科学中最为活跃的、新的分支学科。国内外许多大学的大气科学和环境科学专业纷纷开设相应课程。我们所在的北京大学原地球物理系在设立大气物理学和大气环境学科点时,即确定开设大气化学作为研究生的必修课和本科生的选修课。此课最初由毛节泰教授讲授,1986年后由秦瑜教授接手任课,并编写了此教材的初稿。之后由赵春生接手任教,并在教学过程中不断对教材进行修改、补充并最后成书。本书是针对大气科学背景的大学生和研究生编写的教材,也可作为其他对此学科感兴趣读者的参考书。编写此书时,作者认为读者已具有相应的大学数学、物理和大气物理的基础。

大气化学是一门交叉学科,随着学科研究的深入,其内容还在不断地丰富和发展。不同的教师按其自身对此学科的理解和体会,在讲授此课程时侧重点和体系也不尽相同。有的侧重于大气组分变化的化学反应机理;有的则侧重于大气组分的源、输送、转化和沉降构成的循环。我们兼顾了这两个方面,分八章叙述。第一章引言,概述大气化学的特点和相关学科的关系。第二章化学反应动力学和光化学基础,这是针对我国大学分科的现状,即大气科学的学生大都没有学过大学的基础化学,编写此章作为补充和基础知识。学习者如已具备此方面基础,则可以略过。第三、四章分述平流层化学和对流层化学,侧重于气相光化学,将最基本的、分族叙述的平流层化学放在前面是为了由简到繁、循序渐进地学习。第五章气溶胶,是本书最大篇幅的一章,偏重于物理。第六章云雨化学,介绍了溶液基础知识以及与云雨过程相关联的液相化学。三、四、五、六这四章基本概括了大气中微量组分的气相、液相和粒子相的生成转化过程,在每章的结尾,分别叙述了相关的环境问题,如臭氧层耗损、光化学烟雾、酸雨等。第七章大气组分循环,分述了控制大气组分变化的源发射、大气输送、大气化学转化和干湿沉降的各种过程。第八章

大气组分变化与气候变化的关系,概述了温室气体和气溶胶的增加在大气辐射平衡中的作用和对气候的影响。第七、八章有总结和延伸的意思。在书后列了一些习题供学习者练习,以加深对课程内容的理解。有的题目可能偏难,读者可根据实际条件选做。另外,书后还列出了参考书目和文献供,读者查阅原文进一步学习。

本书在编写过程中,我们主要参考了唐孝炎院士主编的《大气环境化学》(高教出版社),王明星教授编著的《大气化学》(气象出版社)和 J. H. Seinfeld and S. N. Pandis 编写的《Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change》。此外我们还参考了 P. Hobbs 和 D. Jacob 编写的《Basic Physical Chemistry for the Atmospheric Sciences》。我们还部分采用了后三种教材的习题。秦瑜教授在接手此课程前曾先后旁听了纽约大学奥尔巴尼分校的 V. Mohnen 教授、北京大学的唐孝炎教授和佐治亚理工学院的江家驹教授和 D. Davis 教授的相关讲座和课程,得益非浅。借此书出版之机表示感激之情。

我们十分感谢气象教材编审组选定本书作为指定教材,中国气象局给予了出版教材经费资助。我们也要感谢南京大学蒋维楣、黄世鸿两位教授,他们仔细地阅读了本书的初稿,指出了众多的错误,提出了许多改进的意见。赵春生接手此课程的教学后,将本书的最初几稿分发给每年选修此课的研究生,他们对于本书的结构和写法提出了有益的建议,并对于书稿中的错误做了修改。在此作者向所有选修过此课的同学致以深深的谢意。我们由衷地感谢气象出版社陶国庆编审、林雨晨编辑,正是他们热情的鼓励、耐心的帮助和细致的工作,本书在一再拖延交稿的情况下能得以出版。在编写过程中,承系资料室冯会英老师将书稿输入计算机,张蔼琛教授用计算机绘制了此书的插图,我们深切的感谢他们的友情帮助。

作 者

2003年7月1日

于北京大学

目 录

前言

第一章 地球大气的组成和演化	(1)
§ 1.1 大气化学研究的内容和特点	(1)
§ 1.2 大气结构和组成	(3)
1.2.1 大气的分层结构	(3)
1.2.2 状态方程和组分浓度	(4)
1.2.3 质量守恒、准稳态分布和物种的生命时间	(6)
1.2.4 地球大气的组成	(8)
§ 1.3 地球大气的演化	(11)
1.3.1 类地行星的大气组成	(11)
1.3.2 地球的次生大气和水圈生成	(12)
1.3.3 大气中氧的产生和生物圈的形成	(13)
本章小结	(14)
习题一	(14)
第二章 化学动力学和光化学基础	(15)
§ 2.1 化学反应速率和反应级数	(15)
2.1.1 反应速率	(15)
2.1.2 速率方程和速率系数	(16)
2.1.3 反应的级数	(16)
§ 2.2 化学反应机理	(18)
2.2.1 基元反应	(18)
2.2.2 对峙反应(可逆反应)	(19)
2.2.3 平行反应	(20)
2.2.4 串联反应	(21)
2.2.5 速率控制步和平衡假设	(23)
2.2.6 链反应	(24)
§ 2.3 化学反应速率系数	(25)

2.3.1 双分子反应的速率系数	(25)
2.3.2 解离反应和复合反应	(26)
§ 2.4 大气光化学反应	(28)
2.4.1 光与物质的作用	(29)
2.4.2 光化学反应的量子产率	(29)
2.4.3 光解速率系数	(30)
2.4.4 大气光化学反应举例	(31)
本章小结	(33)
习题二	(34)
第三章 平流层的光化学	(37)
§ 3.1 平流层大气中的臭氧	(38)
3.1.1 平流层氧和臭氧对太阳紫外辐射的吸收	(39)
3.1.2 臭氧层生成的 Chapman 纯氧理论	(41)
3.1.3 气辉现象	(43)
§ 3.2 平流层中几个主要物种族循环	(43)
3.2.1 奇氢族的循环	(44)
3.2.2 氮氧化合物和奇氮的循环	(46)
3.2.3 甲烷的光化学反应	(50)
3.2.4 氯和卤族元素的循环	(51)
3.2.5 硫循环和大气气溶胶	(56)
§ 3.3 臭氧层的耗损	(58)
3.3.1 臭氧层的变化倾向	(58)
3.3.2 氯氟碳化物对臭氧耗损的能力估计	(60)
§ 3.4 南极臭氧层的异常变化	(61)
3.4.1 南极臭氧洞现象	(61)
3.4.2 南极洲臭氧洞的原因	(62)
3.4.3 臭氧洞的变化趋势	(65)
本章小结	(66)
习题三	(67)
第四章 对流层大气气相化学	(70)
§ 4.1 对流层中的 OH 自由基	(71)

4.1.1 OH 自由基的生成和浓度	(71)
4.1.2 OH 自由基和几种主要微量成分的链反应	(73)
§ 4.2 氮氧化物	(73)
4.2.1 NH_3 和 N_2O 的源、浓度和化学转化	(73)
4.2.2 氮氧化物的源和汇和浓度	(74)
4.2.3 NO_3 自由基反应	(75)
§ 4.3 硫化物的光化反应	(76)
4.3.1 对流层中硫化物的来源和浓度	(76)
4.3.2 低价硫化物的氧化	(77)
4.3.3 SO_2 气相氧化反应	(77)
4.3.4 DMS 气相氧化反应机制	(78)
§ 4.4 碳氢化合物的反应	(81)
4.4.1 碳氢化合物的来源和浓度	(81)
4.4.2 烷烃的自由基反应	(82)
4.4.3 烯烃的自由基反应	(83)
4.4.4 羰基化合物的自由基反应	(84)
4.4.5 芳烃的自由基反应	(84)
§ 4.5 对流层臭氧	(85)
4.5.1 碳氢化合物的光化反应与臭氧产生的关系	(86)
4.5.2 光化学烟雾现象	(89)
本章小结	(91)
习题四	(92)
第五章 大气气溶胶	(94)
§ 5.1 大气气溶胶的尺度及其浓度分布	(94)
5.1.1 大气气溶胶的粒径	(94)
5.1.2 大气气溶胶的浓度	(96)
5.1.3 大气气溶胶浓度随粒径的分布	(98)
5.1.4 粒子浓度随尺度分布的经验关系	(100)
5.1.5 粒子的三模态分布	(102)
§ 5.2 气溶胶粒子的化学组成及其来源的估计	(103)
5.2.1 大气气溶胶的化学组成	(103)

5.2.2	气溶胶粒子的相对浓度和富集因子	(105)
5.2.3	相关分析和聚类分析	(109)
5.2.4	受体模式——化学元素平衡法(CEB)	(110)
5.2.5	受体模式——主分量法(Principal Component)	(112)
§ 5.3	大气气溶胶的生成过程	(114)
5.3.1	扬尘	(115)
5.3.2	海水飞沫蒸发产生的气溶胶粒子	(118)
5.3.3	气体—粒子转化(一)单成分均相成核	(118)
5.3.4	气体—粒子转化(二)多成分均相成核	(123)
5.3.5	气体—粒子转化(三)非均相凝结	(125)
§ 5.4	大气气溶胶的运动、输送与并合	(128)
5.4.1	气溶胶粒子的重力沉降	(128)
5.4.2	气溶胶粒子的布朗运动	(130)
5.4.3	粒子的布朗扩散	(131)
5.4.4	粒子在外场力作用下的漂移运动(phoresis)	(132)
5.4.5	气溶胶粒子的凝并和粒子谱的演化	(133)
本章小结		(136)
习题五		(137)
第六章	云和降水化学	(139)
§ 6.1	溶液的一般性质	(139)
6.1.1	溶液的概念和量度关系	(139)
6.1.2	理想溶液和无限稀释溶液的实验定律	(141)
6.1.3	气体的吸收和亨利系数	(141)
6.1.4	电解质溶液的电离	(143)
6.1.5	电离常数	(144)
6.1.6	水的电离平衡和溶液的 pH 值	(144)
6.1.7	非理想溶液	(146)
6.1.8	电解质溶液的电导	(146)
§ 6.2	云雨水的化学组成	(148)
6.2.1	云和雾水的化学组分	(148)
6.2.2	雨水的化学组成	(149)

6.2.3 雨水中的有机酸	(151)
6.2.4 云雨水中的氢离子浓度	(151)
§ 6.3 云雨水中的液相化学反应	(152)
6.3.1 SO_2 的液相氧化反应	(152)
6.3.2 液相氮化学	(155)
6.3.3 液相氧化学	(155)
6.3.4 液相有机反应	(156)
§ 6.4 酸雨问题	(156)
6.4.1 酸雨的监测和分析	(157)
6.4.2 致酸物质形成的气相化学过程	(162)
6.4.3 我国酸雨区分布及其发展趋势	(165)
本章小结	(166)
习题六	(166)
第七章 大气化学成分的循环	(168)
§ 7.1 大气中碳、氮、硫物种的循环	(168)
7.1.1 大气中的碳物种	(168)
7.1.2 氮在大气中的循环	(170)
7.1.3 大气中的硫物种	(173)
§ 7.2 污染物在大气中的扩散输送	(174)
§ 7.3 大气污染物的干清除过程	(175)
7.3.1 污染物的沉降速度和输送阻抗	(176)
7.3.2 空气动力学输送	(177)
7.3.3 附面层输送	(177)
7.3.4 与表面的相互作用	(178)
7.3.5 干清除的测量	(179)
7.3.6 硫酸盐粒子的干清除	(181)
§ 7.4 云和降水对气体和粒子的清除	(181)
7.4.1 云凝结核的核化清除	(181)
7.4.2 雨滴对粒子的清除	(182)
7.4.3 微量气体的气—液两相平衡	(182)
7.4.4 气体对水滴质量输送	(183)

§ 7.5 对流层化学的研究	(186)
7.5.1 外场观测和分析	(186)
7.5.2 实验室研究	(187)
7.5.3 模式研究	(188)
7.5.4 我国对流层大气化学的研究状况	(190)
本章小结	(191)
习题七	(191)
第八章 大气化学与全球气候变化	(193)
§ 8.1 温室气体和气候变化	(194)
8.1.1 地气系统辐射平衡和温室效应	(194)
8.1.2 温室气体的辐射强迫(radiation forcing)	(195)
8.1.3 温室气体的气候灵敏度	(196)
8.1.4 温室气体的全球变暖潜势(Global Warming Potential,GWP)	(196)
8.1.5 直接辐射效应	(197)
8.1.6 间接的辐射效应	(199)
§ 8.2 大气气溶胶与气候变化	(199)
8.2.1 大气气溶胶和温室气体辐射强迫作用的比较	(199)
8.2.2 大气气溶胶的辐射强迫作用	(200)
本章小结	(201)
参考书目	(202)

第一章 地球大气的组成和演化

大气化学是大气科学的一个重要分支,它研究地球大气的组成及其变化,以及引起这些变化的物理化学的过程。作为全书的开篇,本章将首先介绍大气化学的研究对象、内容及其研究的特点。同时还介绍地球大气的结构、组成以及大气演化的历史。

§ 1.1 大气化学研究的内容和特点

大气是人类生活的主要环境部分,因而也就成为人类最早的研究对象。早期的化学研究发现了大气中包含有 O_2 , N_2 等气体,进而又发现了其它各种气体组分,逐渐认识到地球大气是一个多成分的体系,对这些气体成分的物理、化学性质的研究构成了物理学和化学的相当重要的部分。作为大气化学的初期研究可以追溯到 19 世纪后期,化学家和物理学家试图确定大气的主要化学组成,如 N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 和其它气体,开始研究雨水中的痕量物质和大气中悬浮的颗粒物。20 世纪初期,研究大气组成的重点开始从主要组成转移到研究痕量气体上来,即大气中含量小于 1ppmv^* 的气体,人们逐渐认识到大气有着非常复杂的化学组成。1920 年代开展了 O_3 观测和平流层 O_3 理论研究。1960 年代以前大气化学侧重在大气中的天然微量成分的全球平衡、源汇循环以及放射污染的研究。随着社会经济的发展,环境污染加剧,各种严重的环境污染事件层出不穷,如光化学烟雾事件、酸雨等等,大气化学的研究日益受到重视,并以 1950~1960 年代的局地大气污染的研究发展到 1970~1980 年代的区域的和全球大气化学研究,并在 1980 年代提出了全球变化问题。伴随这样一个发展过程,大气化学也逐渐从大气物理学和高层大气学中逐渐分离出来,形成大气科学新的分支学科。当今大气化学研究之所以受到重视,并成为大气科学的一个重要的分支,是因为“人类今天正处在一个前所未有的紧要关头,在一代人的时间跨度内,维持地球生命之环境变化比人类历史上任何同样时间内的变化都要迅速得多,这个变化在很大程度上正是由我们人类自己造成的”。世界经济和技术的发展正在以某种形式加速和加深全球环境变化,而这些变化有可能极大地影响将来。由于大气温室气体的增加而导致地球气温度的增加,其部分原因是由于大量使用矿物燃料(煤、石油、天然气)和森林资源遭到破坏,它可能明显地影响气候。平流层 O_3 耗损和酸性降水其潜在的破坏已超出局地 and 区域范围。在研究全球变化

* 见本书第 5 页。

的国际地圈生物圈计划中,全球大气化学研究是其重要组成部分。大气化学有别于其他化学学科,它研究的直接对象是大气。

地球大气是复杂的多相化学体系,它包含了占总量 99% 的 N_2 和 O_2 , 以及惰性气体、 CO_2 、 H_2O 和 O_3 等。大气中还有各种微量成分: 各种有机和无机化合物气体, 含量极低而化学活性高的自由基以及固态和液态悬浮颗粒物。大气是氧化性介质, 发生在其中的化学过程往往倾向于由低的氧化态向高氧化态转化。由于太阳辐射的作用, 大气中的热化学过程往往与光化学过程结合, 在其中大气光化学反应是至关重要的。大气常处于物理、化学的非平衡状态, 因而大气化学不仅要考虑化学平衡问题, 更要考虑化学反应的速率问题。大气化学反应往往十分复杂, 牵连众多物种和过程, 物种间又常通过自由基反应相联系。大气化学反应不仅可以在同一相态中发生如气态均相反应, 也可发生在气体和粒子间, 在其界面上发生物质转移和非均相反应。在一定条件下一些气体可以转化为粒子。

大气化学过程是在一定环境条件下进行的, 大气化学转化必须与所处的环境条件一并考虑。土壤、海洋、动物、植物、微生物、自然燃烧、火山爆发、人类生产和生活及一些突发的作为自然源和人为源都向大气中发射各种微量成分。这些物质在大气中随大气运动, 在大气中输送和扩散。在物种输送的同时, 经历着各种化学转化的过程; 通过干的或湿的沉降过程(取决于是否经历云和降水过程)从大气中清除, 回到地面。这样的循环过程, 不仅发生在大气中, 而且牵涉到地球环境的各个相关联的组成部分: 气圈、生物圈、岩石圈和水圈, 称为生物地球化学循环。大气化学在研究大气中的源发射—输送—转化—清除过程中, 要研究环境各部分之间的相互作用, 研究发生在各环境部分界面上物种的变化和传输。

大气化学是一门边缘学科。大气化学的基础是化学和物理学。而作为大气科学的分支学科, 与大气热力学、大气动力学、大气辐射学、边界层物理、云雨物理学、污染气象学以及天气学和气候学密切相关。它也和海洋学、土壤学、生物学和微生物学等学科相联系。大气化学的主要内容是研究自然大气的化学组成, 大气中的气体、液体和固体粒子间的相互作用, 与地球表面、生物圈的作用, 人类活动如何改变大气的物理化学特征。与环境问题相联系的是: 光化学烟雾、全球气候变化、有毒空气污染、酸沉降、平流层 O_3 减少和对流层 O_3 增加等现象。鉴于大气化学的重要性, 1995 年诺贝尔化学奖颁发给了大气科学家 P. Crutzen, M. Molina 和 F. S. Rowland, 以表彰他们在大气化学方面所做出的贡献。

大气化学通过相互配合的外场探测、实验室实验和数值模拟等方法进行研究。大气化学的研究对象是大气, 因而直接在大气中进行实地观测(包括利用遥感手段)取得大气组分的空间分布和随时间变化的规律是至关重要的。由于各种微量成分含量极低, 而且有的变化很快, 需要发展特殊的观测技术和系统。实验室试验包括发展各种微量成分

的测量和分析方法、化学机理研究、反应速率系数和各种物理、化学参数测定。由于外场测量受气象、地理和污染源状况限制,建造专门的光化学烟雾箱、云化学风洞等模拟实验装置,可以在人为控制条件下进行机理研究。物种循环变化常牵涉其它大量物种,经历许多相关反应,又和气象、地理等条件密切相关,单靠外场探测和室内试验,常不足以揭示各种因子间的内在联系,随着计算机技术的发展,大气化学的数值模拟得到广泛应用。模式将复杂的物理、化学过程在各种尺度上,以各种可能的途径联系起来。数值模拟可以汇总各种信息、研究机理和源汇关系;它还解释探测和实验资料提供诊断和预测能力;它也用来设计外场实验计划和研究治理对策。现今的大型研究计划大都把这三方面的研究有机结合起来。

大气化学是一门新兴的学科,尚不很成熟,内容繁杂而缺乏系统性。本书是针对大气物理背景的本科学生编写的教材,认为读者已具有大气物理学基础知识。在本书中主要讲述最基本的大气化学内容,而对目前的前沿课题不作深入探讨,也不涉及很重要的测量和分析技术。由于本书的读者对象大多未曾学习过大学化学课程,为了掌握大气化学基本内容,在本书中相应章节编入了化学基础知识。作者希望在编写中将内容按照教科书方式系统化,但看来是很难作好的。本书包括下列几方面:大气组成和演化、化学动力学和光化学基础、平流层大气光化学、对流层大气光化学、大气气溶胶、云雨化学、微量成分在大气中的循环、全球变化与气候。

§ 1.2 大气结构和组成

本节简要介绍大气的分层结构和大气组成;给出气体状态方程,引入表示组分浓度的方法;提出大气组分的生命时间概念作为步入大气化学研究的开始。

1.2.1 大气的分层结构

应用常规气象探空站网资料可以得到距地面 30km 高度以下的气压、温度、风速以及一定范围内的相对湿度的垂直廓线,用火箭、卫星可以得到更高的高度上的情况,按长年探测结果进行平均和插值可以得到如图 1.1 的平均分布。图中给出了相当于中纬度大气温度的垂直分布,它实际上是一个模式大气的分布。

按此分布将大气分成对流层、平流层、中间层和热层。并在其间相应有对流层顶,平流层顶和中间层顶。处于最低层的对流层,温度随高度递减,这一层中垂直混合作用强,气象要素水平分布不均匀,天气活动主要发生在这一层。对流层顶高度随纬度和季节变化。极地和中纬度在 8~12km,赤道在 16~18km。对流层顶以上至 50km 为平流层,其温度分布下半部随高度变化小,上半部由于 O_3 浓度大,吸收紫外辐射而温度随高度增加。这层大气存在逆温,因而垂直运动弱,只有大尺度的平流运动。平流层顶以上至 80~85km

为中间层,温度随高度降低。在这层以上为热层,由于 O_2 对太阳辐射吸收而温度随高度增加。从地面至80km左右由于湍流扩散作用使大气均匀混合,大气中的主要成分除 O_3 和 H_2O 外,各物种比例垂直和水平方向都保持均匀,因而称为均质层。其干空气的平均摩尔质量为28.964g。在均质层以上由于重力分选和光辐射作用,大气各成分的比例随高度减小。

60km以上大气由于太阳辐射作用, N_2 , O_2 分子电离成正离子和自由电子,为电离层。向上在90km,100km,300km处出现多个极大值,又称为D,E,F层。这些层次出现的高度、厚度以及电子密度有明显的日变化和季节变化,也受太阳活动的影响。在50km以上的大气,如 H_2 ,He等已可克服地球引力而向星际空间散逸,故称之为外层或逃逸层。

全球大气总质量为 $5.13 \times 10^{15}t$,其中对流层大气为 $4.22 \times 10^{15}t$,占82%强;平流层为 $9.06 \times 10^{14}t$,占总质量的18%弱。30km以上大气仅占全部大气质量的1%;平流层以上的大气不足全部大气质量的0.1%。现在,一般将大气化学的研究范围限于对流层和平流层,而将平流层以上的大气归于高层大气学研究的范畴。

1.2.2 状态方程和组分浓度

一般情况下,把空气当作理想气体处理可符合得很好。其压强与密度和温度的关系可用理想气体状态方程表示,有

$$P = \nu R^* T / V = \rho_a R^* T / M_a \quad (1.1)$$

式中 P , ρ_a , T 分别为空气压强、空气密度和空气绝对温度, V 为体积, M_a 为干空气平均摩尔质量, R^* 为普适气体常数, ν 为 V 体积中空气的摩尔数。若以 ρ'_a 表示单位体积空气摩尔浓度,有如下关系

$$\rho'_a = \rho_a / M_a \quad (1.2)$$

对单个物种 i ,有相似的状态方程

$$P_i = (\nu_i / V) R^* T = \rho_i R^* T / M_i \quad (1.3)$$

同样有相似的关系

$$\rho'_i = \rho_i / M_i \quad (1.4)$$

空气状态方程中的平均摩尔质量 M_a 与单一气体的分子量 M_i 及摩尔数 ν_i 应满足如下关系式

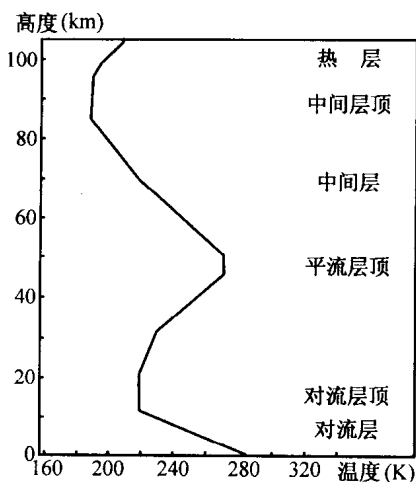


图 1.1 平均大气的分层结构

(美国标准大气,1976)

$$M_a = \sum \nu_i M_i / \nu = \sum m_i M_i \quad (1.5)$$

式中 m_i 为 i 气体的混合比

$$m_i = \frac{\nu_i}{\nu} = \frac{P_i}{P} \quad (1.6)$$

混合比是无量纲量,常用来表示微量成分的浓度。由状态方程可知,如令单个气体与空气有同样压强,则混合比相当于单一气体组分占整个空气体积的分数,故也称之为体积混合比。

至此我们引入几种表示大气中物种浓度的量:

质量浓度 ρ_i : 单位体积空气中 i 物种的质量,单位: mg/m^3 , $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 ng/m^3 。

摩尔浓度 ρ'_i : 单位空气中 i 物种的摩尔数,单位: mol/m^3 或 $\mu\text{mol}/\text{m}^3$, nmol/m^3 。

数密度 n_i : 单位体积空气中 i 物种的分子数,单位: 分子数/ cm^3 。

混合比用来表示低浓度组分时常用到以下几种单位: ppm(10^{-6}), ppb(10^{-9}), ppt(10^{-12})。有时写作 ppmv, ppbv, pptv, 以表示是体积混合比之意。(这些缩写词的英文原为 parts per million, parts per billion 和 parts per trillion) 不难看出对一个封闭的空气块而言, 体积混合比不随压强和温度变化, 有守恒性。

下面举例说明不同浓度表示法的换算关系。

例 1.1: 在常温下 ($P = 1013.25\text{hPa}$, $T = 298\text{K}$), 空气中 NO_2 气体的混合比为 1ppbv, 求其质量浓度。

解: 按质量浓度定义对空气和组分 i (NO_2) 分别有

$$\rho_a = \frac{\nu_a M_a}{V}, \quad \rho_i = \frac{\nu_i M_i}{V}$$

因而有

$$\rho_i = \rho'_i m_i M_i$$

式中 ρ'_a 为空气的摩尔浓度, m_i 和 M_i 分别为 NO_2 的混合比和摩尔质量。

常温下空气的摩尔浓度可由状态方程得到

$$\rho'_a = \frac{\rho_a}{M_a} = \frac{P}{R \cdot T} = \frac{1013.25}{8.31 \times 298} = 40.9 (\text{mol}/\text{m}^3)$$

NO_2 的摩尔质量 $M_i = 46\text{g}/\text{mol}$, NO_2 的质量浓度即为

$$\rho_i = 40.9 \times 46 \times 10^{-9} = 1.88 (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

其实这 1.88 正是 NO_2 在常温下, 以 ppb 为混合比单位换算以 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 为单位的的质量浓度的转换系数。此系数也适用于 NO_2 由 ppm 至 mg/m^3 和 ppt 至 ng/m^3 的转换。

不难证明在常温下, 由用 ppb 表示的混合比转化成以 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示的质量浓度的系数, 对气体 CO , O_3 , N_2O , NO , NH_3 , SO_2 等气体分别为 1.15, 1.96, 1.80, 1.23, 0.695, 2.62。而由 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示的质量浓度转变为 ppb 表示的混合比的转换系数正是上述相应转换系数的倒数。

例 1.2: 求常温下 0.1ppt 的 OH 自由基的数密度是多少?

解: 由摩尔浓度转化为数密度要用到阿伏加德罗常数 $N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$, 空气的数密度用摩尔浓度可表示为

$$n_a = \rho'_a N_A$$

常温下的空气摩尔浓度由例 1 可知为 40.9mol/m^3

$$n_a = 40.9 \times 6.023 \times 10^{23} \times 10^{-6} = 2.46 \times 10^{19} (\text{cm}^{-3})$$

而组分数密度与空气数密度有如下关系

$$n_i = m_i n_a$$

0.1ppt 的 OH 自由基的数密度即为

$$n_i = 10^{-13} \times 2.46 \times 10^{19} = 2.46 \times 10^6 (\text{cm}^{-3})$$

这里 2.46 是一个有用的系数。在常温下, 用混合比表示的物种浓度转化为数密度时(以分子数/ cm^3 为单位), 1ppm, 1ppb, 1ppt 对应于 2.46×10^{13} , 2.46×10^{10} , 2.46×10^7 分子数/ cm^3 。

1.2.3 质量守恒、准稳态分布和物种的生命时间

在大气化学研究中, 常常用到盒子模式, 即把研究的对象看作是一个盒子, 而把其它部分当作环境。例如研究全球大气中的 CO_2 的浓度, 可把整个大气圈作为一个盒子, 其环境即为水圈、地圈、岩石圈和生物圈。在盒子(体系)中, CO_2 的总量有一定的数, 称为储量, 储量发生变化必有其原因, 盒子中 CO_2 量增加则定有某些源向它提供; 若其量减少, 则必有某些清除过程。这些源和清除(汇), 有的可通过盒子的边界进行, 即体系和环境的交换; 有的则可以发生在盒子的内部。大气中的 CO_2 溶入海水中, 是一种清除过程, 使大气中 CO_2 减少, 它发生在大气圈与水圈的界面上。反之如海水中的 CO_2 挥发, 则对大气来说是源。大气中的“燃烧”过程可产生 CO_2 , 这是一种内部源。动植物的呼吸过程, 既可产生, 又可清除 CO_2 , 这是发生在大气和生物圈的相互作用。为了研究大气中 CO_2 总量(或浓度)的变化, 就要研究这些源和清除的速率及它们随时间的变化。在某一时刻若源发射率大于清除率, 则总量就会增加, 反之则减少。如用 $[C]$ 代表盒子中每种组分的总量(或浓度), 则其随时间的变化可写为

$$\frac{d[C]}{dt} = S - R \quad (1.7)$$

式中 S 为总的源强, R 为总的清除率。这是大气化学研究中所用的一个基本方程, 是质量守恒的一种形式。方程中的源、汇项包含有多种过程:

源: 自然和人为源, 化学反应生成的源和边界上输入。

汇: 干、湿清除, 化学反应消失的汇和边界上输出。

大气化学就要研究这些过程, 若这些过程的规律都了解清楚了, 就可以估计这种组